

# CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO复合材料的制备及可见光芬顿催化性能的研究

王鑫<sup>1</sup>, 陈铭<sup>1</sup>, 姚丽<sup>1</sup>, 吕珺<sup>1,2,3</sup>, 舒霞<sup>1,2,3</sup>, 徐光青<sup>1,2,3</sup>, 吴玉程<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥

<sup>2</sup>先进能源与环境材料国际科技合作基地, 安徽 合肥

<sup>3</sup>先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥

Email: 1443836320@qq.com, \*ycwu@hfut.edu.cn

收稿日期: 2021年6月15日; 录用日期: 2021年7月16日; 发布日期: 2021年7月22日

## 摘要

可见光芬顿法是解决水污染问题的一种新型技术, 该技术不仅具有芬顿氧化法处理效率高、稳定性好、易于操作等优势, 又具有能够有效利用可见光的特点, 从而备受关注。本研究以泡沫铜为基底, 依次采用阳极氧化法和水热法制备了CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO复合材料芬顿催化剂, 通过XRD、XPS、SEM、TEM、UV-Vis等分析测试手段对样品的微观形貌、结构组成和光学性能进行了表征, 通过可见光下降解罗丹明B (RhB) 溶液研究了样品的可见光芬顿催化性能。研究表明, 相比于基底CuO/Cu<sub>2</sub>O纳米阵列, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO复合材料可见光芬顿催化降解性能有所提高。CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4复合材料可见光下25 min降解了98%的RhB溶液, 动力学常数为0.18 min<sup>-1</sup>, 是CuO/Cu<sub>2</sub>O-60纳米阵列的1.5倍, 重复循环5次催化降解试验后, 30 min对RhB溶液的降解率为93%。ZnO与CuO/Cu<sub>2</sub>O纳米阵列复合形成了异质结, 提高了可见光吸收性能, 抑制了光生电子与空穴的复合效率, 有效提高了可见光芬顿催化降解性能。

## 关键词

CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO, 复合材料, 可见光催化, 芬顿氧化, 罗丹明B

# Preparation of CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO Composite and Study on the Catalytic Performance of Fenton under Visible Light

Xin Wang<sup>1</sup>, Ming Chen<sup>1</sup>, Li Yao<sup>1</sup>, Jun Lv<sup>1,2,3</sup>, Xia Shu<sup>1,2,3</sup>, Guangqing Xu<sup>1,2,3</sup>, Yucheng Wu<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

<sup>2</sup>International Science and Technology Cooperation Base for Advanced Energy and Environmental Materials,

\*通讯作者。

文章引用: 王鑫, 陈铭, 姚丽, 吕珺, 舒霞, 徐光青, 吴玉程. CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的制备及可见光芬顿催化性能的研究[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 43-53. DOI: 10.12677/nanotechnology.2021.113006

Hefei Anhui

<sup>3</sup>Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei Anhui

Email: 1443836320@qq.com, \*ycwu@hfut.edu.cn

Received: Jun. 15<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jul. 16<sup>th</sup>, 2021; published: Jul. 22<sup>nd</sup>, 2021

## Abstract

Visible light Fenton method, a new technology for solving water pollution, has attracted much attention due to its advantages of high efficiency, good stability, easy operation, and visible light absorption. In this study, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites Fenton catalyst were prepared by anodic oxidation method and hydrothermal method on the base of copper foam. The microstructure, composition and optical properties of the samples were systemically characterized by XRD, XPS, SEM, TEM and UV-Vis measurements. The visible-light Fenton catalytic performance of the samples was evaluated by the degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light. The research results indicate that compared with the base CuO/Cu<sub>2</sub>O nanoarrays, the photocatalytic degradation performance of CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites are improved. The degradation rate of 98% RhB solution was 0.18 min<sup>-1</sup>, which was 1.5 times of CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 nanoarray. After five cycles, the degradation rate of RhB solution was 93% in 30 minutes. ZnO and CuO/Cu<sub>2</sub>O nanoarrays formed heterojunction, which improved the visible light absorption, inhibited the recombination efficiency of photogenerated electrons and holes, and effectively improved the catalytic degradation performance of visible light Fenton.

## Keywords

CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO, Composites, Visible Light Catalysis, Fenton Oxidation, Rhodamine B

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

## 1. 引言

CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 作为 p 型半导体, 禁带宽度较窄, 分别为 1.2 eV 和 2.17 eV, 可见光吸收性能好, 常被用于催化降解有机污染物[1] [2] [3]。然而目前商用的 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 催化剂多为粉末[4] [5], 在循环使用过程中需要离心回收, 过程繁琐, 容易造成样品质量损失, 而块状催化剂在循环使用过程中只需简单清洗便可重复使用。因此, Li [6]等人以铜网为基底制备了块状的 Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO 材料, 120 min 降解了 80% 的 RhB。Uthirakumar [7]等人以铜盘为基底制备了 Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO 材料, 120 min 降解了 93% 的 RhB, 重复循环降解实验 5 次后, RhB 降解率仍有 89%。块状催化剂虽然容易回收, 循环稳定性好, 但是由于表面积较小, 不能与有机污染物充分接触, 因此降解能力较弱。

而半导体复合形成异质结的方法可以有效提高催化降解性能[8] [9] [10] [11]。ZnO 是一种直接带隙半导体材料, 禁带宽度约为 3.37 eV, 价带顶与导带底同处于 K 空间的同一位置, 电子跃迁可以直接进行, 不需要晶格原子的参与, 电子跃迁率较大, 具有较高的电子迁移率, 因此 ZnO 具有优良的光电性能, 能够与铜氧化物结合形成异质结, 有效抑制光生电子和空穴的复合, 促进光生载流子的分离。目前常用的氧化锌制备工艺有水热/溶剂热反应法, 溶胶-凝胶法, 电化学沉积法以及模板法等。Men [12]等人采用

水热法,以还原氧化石墨烯为基底,制备了 ZnO/rGO 复合材料。Ba-Abbad [13]等人采用溶胶-凝胶法制备了平均尺寸为 20 nm 的 ZnO 纳米颗粒。Anand [14]等人采用电化学沉积法制备了球形的 ZnO 纳米材料,平均大小为 50~100 nm。相比之下,水热法具有设备简单、操作容易、成本低廉、反应过程可控且可在室温下进行等优点,是制备 CuO/ZnO 异质结构的理想方法。

本文以泡沫铜为基底,依次采用阳极氧化法和水热法制备了 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料,对 ZnO 纳米棒的生成机理进行了探讨,研究了 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的晶体结构和化学组成,同时重点研究了不同水热时间对 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料微观结构和可见光芬顿催化性能的影响,并分析了其催化降解机理。

## 2. 实验方法

### 2.1. 样品的制备

CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的制备流程如图 1 所示,依次采用阳极氧化法和水热法制备 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料。

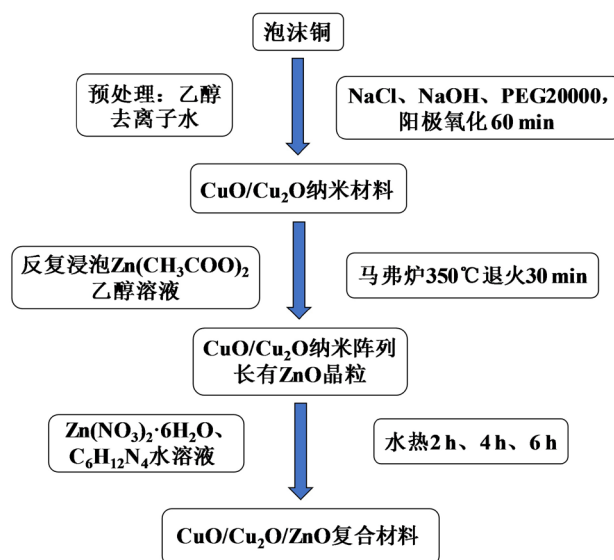


Figure 1. Schematic illustration for fabricating CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites

图 1. CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的制备流程图

#### 2.1.1. CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列材料的制备

采用阳极氧化法制备 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列材料,主要制备流程如下:将高纯泡沫铜(99.99%)裁剪成 2 × 1 cm<sup>2</sup> 大小,依次使用乙醇(分析纯)、去离子水清洗干净后,作为阳极使用,高纯钛片(99.99%)作为阴极,配制 150 g/L NaCl(分析纯)、40 g/L NaOH(分析纯)和 1 g/L 聚乙二醇(PEG20000,分析纯)的水溶液作为电解液,直流稳压稳流电源提供恒定的电流进行阳极氧化反应,恒定的电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>,温度为 65 °C,经过 60 min 电化学反应后,得到阳极氧化产物,将该产物去离子水清洗干燥后,得到 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列材料。

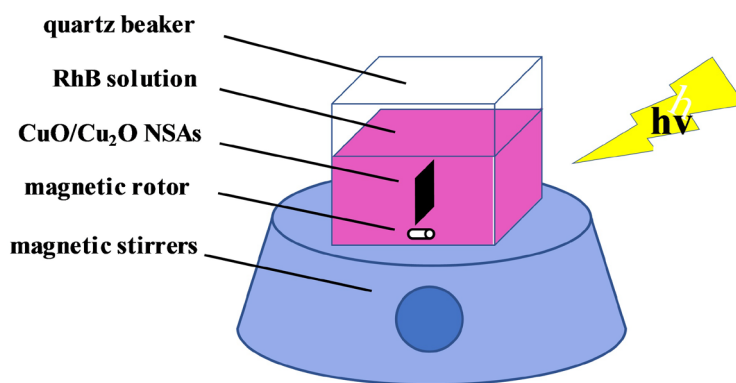
#### 2.1.2. CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的制备

采用水热法制备 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料,主要流程如下:首先,将 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列薄膜材料

浸泡在 0.02 mol/L  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  乙醇溶液中 20 s, 在空气中自然风干, 重复此步骤 3~5 次。将风干后的产物放于马弗炉中 350°C 空气气氛中退火 30 min, 待产物冷却至室温后, 得到长有 ZnO 纳米晶粒的 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列材料。然后将其放入装有 0.01 mol/L  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯) 和 0.01 mol/L  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (分析纯) 水溶液的聚四氟乙烯高压釜中, 恒定 95°C 的水热温度下, 反应 2~6 h 后, 待反应釜冷却至室温后, 将所得产物依次使用蒸馏水、乙醇反复洗涤, 干燥后, 得到所要制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 样品。将得到的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 样品按照反应时间依次标记为 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-6。

## 2.2. 可见光芬顿催化降解实验

可见光芬顿催化降解实验装置如图 2 所示, 在可见光芬顿催化降解实验中, 以 RhB 溶液作为目标降解物, 通过测定室温下, RhB 在中性条件下的降解速率, 研究待测样品的催化性能。将大小  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  的样品放入盛有 100 ml 浓度为 20 mg/L RhB 溶液的方形石英杯中, 再加入 20 ml 质量分数为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 以 500 r/min 的转速进行磁力搅拌, 使用装有截止波长 420 nm 滤波片功率 250 W 的氙灯光源进行光照实验, 光源与溶液相距 30 cm, 辐射强度为  $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 每隔一定的时间, 用紫外可见分光光度计测试 RhB 溶液(吸收光谱特征峰值为 554 nm)的吸光度, 以确定 RhB 的降解效率。



**Figure 2.** Schematic illustration of the setup for visible light Fenton catalytic degradation experiment

**图 2.** 可见光芬顿催化降解实验装置示意图

根据 Lambert-Beer 定律, RhB 溶液的浓度和吸光度之间存在如下关系:

$$C_t = C_0 \frac{A_t}{A_0} \quad (1)$$

式中  $C_t$ : 时间  $t$  时, RhB 溶液的浓度;

$C_0$ : 初始时, RhB 溶液的浓度;

$A_t$ : 时间  $t$  时, RhB 溶液的吸光度;

$A_0$ : 初始时, RhB 溶液的吸光度。

光催化降解的动力学过程可以用降解速率来表示, 而 RhB 的光催化降解属于 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 一级动力学模型, 降解常数  $k$  可通过如下公式计算得到:

$$k = -\frac{\ln(C_t/C_0)}{t} \quad (2)$$

式中  $k$ : 动力学常数;

$C_t$ : 时间  $t$  时, RhB 溶液的浓度;

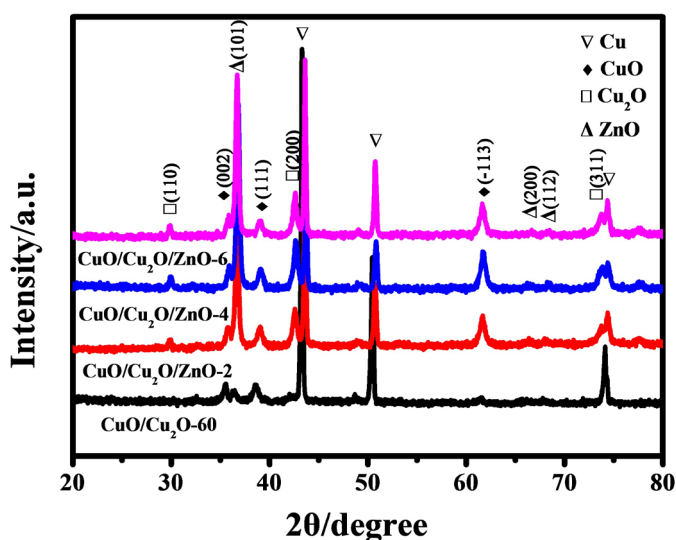
$C_0$ : 初始时, RhB 溶液的浓度;

$t$ : 光催化降解的时间。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的表征与分析

图 3 为 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料在不同水热时间下获得的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的 XRD 衍射图谱。作为对比, 将 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米材料的 XRD 图谱也列于图中, 结果显示, 在所有样品中, 43.1°、50.4°和 74.1°均观察到相应的衍射峰, 分别对应立方晶系铜的(111)、(200)和(220)晶面(PDF# 04-0836), 并且在 35.5°和 38.7°观察到了与 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米材料基底相同的两个衍射强度相对较低的衍射峰, 分别对应于 CuO 单斜晶体的(002)和(111)晶面(PDF#45-0937)。水热 2 h 后, 产物除了基底 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 的衍射峰外, 在 29.6°、42.3°和 73.5°观察到了新的衍射峰, 分别对应于 Cu<sub>2</sub>O 晶体(110)、(200)和(311)晶面(PDF#05-0667) [15], 并且 Cu<sub>2</sub>O 晶面的衍射峰显著增强, 表明高温、高压环境下过程中有新的 Cu<sub>2</sub>O 生成, 在 61.5°观察到衍射峰, 对应于 CuO 单斜晶体的(-113)晶面(PDF#45-0937), 在 36.3°、66.4°和 68°观察到了三个衍射峰, 分别对应于 ZnO 晶体的(101)、(200)和(112)晶面(PDF#36-1451), 表明水热反应有大量的 ZnO 生成[12]。水热 4 h 后, CuO、Cu<sub>2</sub>O 和 ZnO 的衍射峰强度同时增加, 表明铜氧化物和氧化锌在不断生长。水热 6 h 后, CuO、Cu<sub>2</sub>O 和 ZnO 的衍射峰强度基本和反应 60 min 时一致, 表明铜氧化物和氧化锌不再生长。

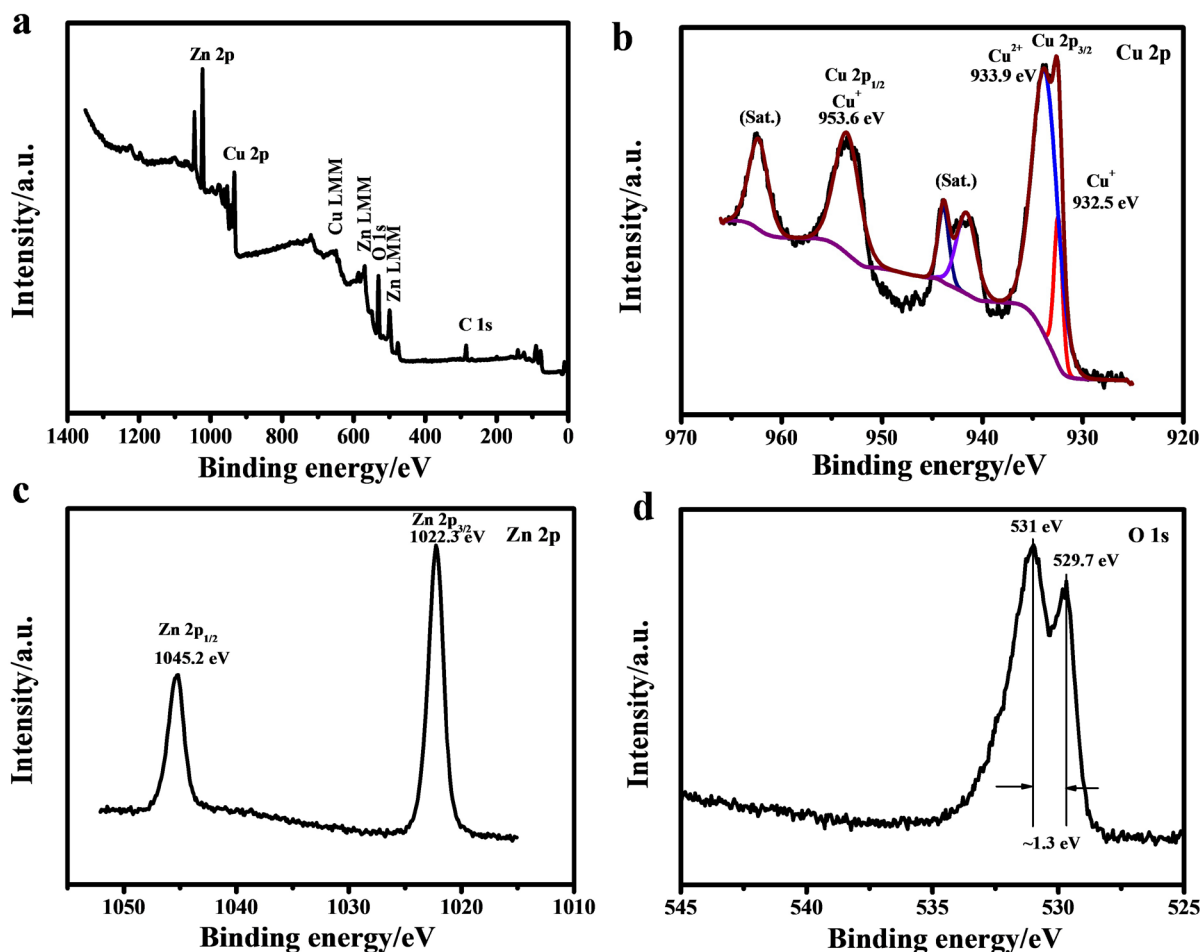


**Figure 3.** XRD patterns of the CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites prepared with different hydrothermal times

**图 3.** 不同水热时间制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的 XRD 图谱

为了分析样品中存在的元素及其价态, 我们对 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 样品进行了 XPS 分析, 图 4 所示为水热 4 h 制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料样品的 XPS 能谱分析结果, 所有数据均以 C 1s 峰的 284.6 eV 为参考进行校准。图 4a 所示是 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的全谱, 表明样品中存在 Cu、Zn、O 和 C 元素[16]。如图 4b 所示, 932.5 eV 和 933.9 eV 的峰对应 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的特征峰, 分别对应 Cu<sub>2</sub>O 和 CuO, 953.6 eV 的峰对应 Cu 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰, 并且图中另有两个伴随峰对应相应的主峰[15]。如图 4c 所示, Zn 2P 能谱由 1022.3 eV 和 1045.2 eV 的两个峰组成, 对应 Zn 2p<sub>3/2</sub> 和 Zn 2p<sub>1/2</sub>, 表明 Zn 以 Zn<sup>2+</sup> 的形式存在[17]。图 4d 中 O 1s 能谱可

以分为 529.7 eV 和 531 eV 两个特征峰, 529.7 eV 特征峰对应 CuO, 531 eV 特征峰对应 Cu<sub>2</sub>O 和 ZnO。



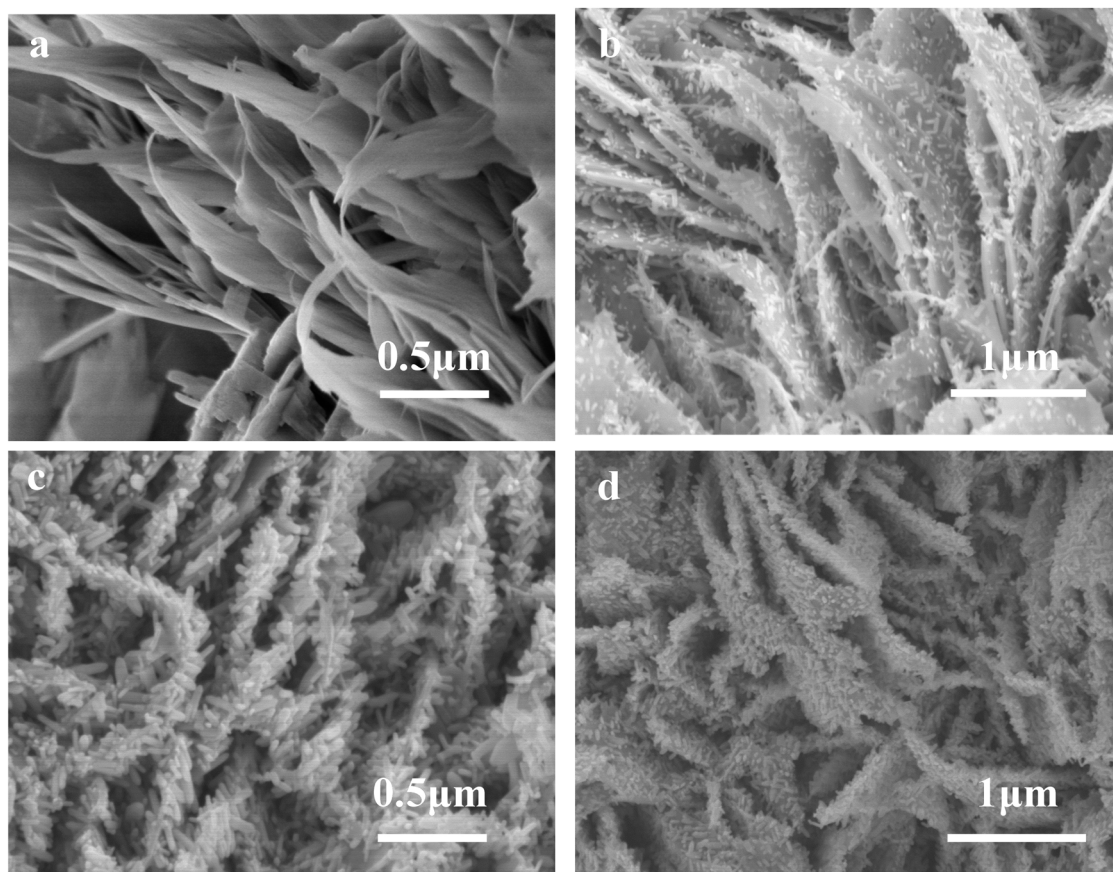
**Figure 4.** XPS patterns of the CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 samples: (a) survey pattern; (b) Cu 2P; (c) Zn 2P; (d) O 1s

**图 4.** CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 样品的 XPS 能谱: (a) 全谱图; (b) Cu 2P; (c) Zn 2P; (d) O 1s

为了研究不同水热时间对 ZnO 纳米棒生长的影响, 探讨纳米棒生长的机理, 我们对样品进行了 SEM 观测与分析。如图 5a 所示, 泡沫铜表面垂直生长了密集均匀的 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片。图 5b 表明, 水热反应 2 h 后, CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片上零散、均匀生长了细小的 ZnO 纳米棒。如图 5c 所示, 水热反应 4 h 后, CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片表面生长的 ZnO 纳米棒变长, 并且分布更密集, 使得 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片整体呈现密集的树枝状。图 5d 中是水热反应 6 h 后的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 纳米复合材料, CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片表面 ZnO 纳米棒继续生长, 密集的 ZnO 纳米棒几乎包裹了 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片, 并且观察到 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片有一定的断裂痕迹。

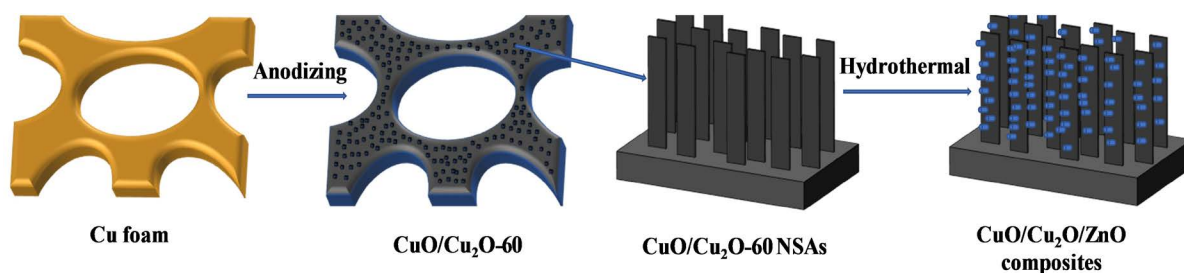
图 6 为 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料纳米阵列生长机理示意图, 以 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米材料为基底, 首先, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 受热分解生成 ZnO, 在 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片表面生成 ZnO 种子, 遵循以下反应式(3), 随后, Zn<sup>2+</sup>在碱性环境中生成 Zn(OH)<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>过多生成[Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>络合物, 最终[Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>络合物在高温高压下分解生成 ZnO 纳米材料, 如下反应式(2)所示。因此使用水热法, 可在 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片表面生成粒径小, 分布均匀的 ZnO 纳米棒。





**Figure 5.** SEM images of the CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites prepared with different hydrothermal time: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O-60; (b) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2; (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4; (d) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-6

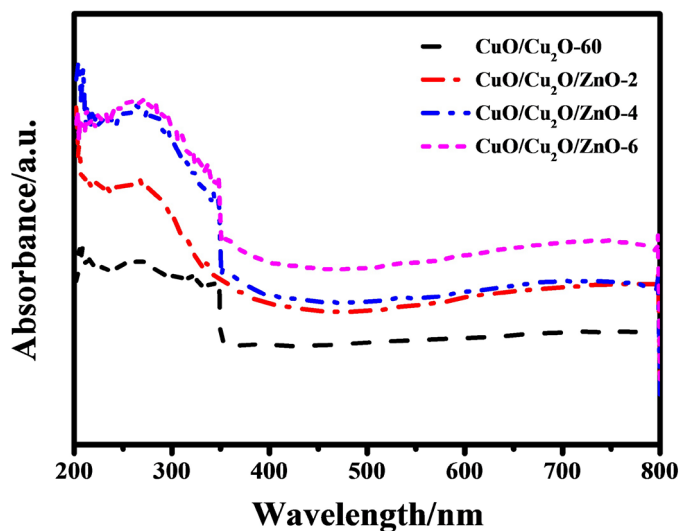
**图 5.** 不同水热时间下制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料样品的 SEM 照片: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O-60; (b) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2; (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4; (d) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-6



**Figure 6.** Schematic illustration for fabricating CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composite

**图 6.** CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料生长机理示意图

为了研究 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料样品的光吸收性能,我们对样品进行了紫外可见分光光度计分析。**图 7** 为基底 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料和不同水热时间制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的紫外可见分光光谱图。由图可知, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料和 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料的紫外可见分光光谱图整体规律相同, 350 nm 左右光吸收性能均有所下降, 表明水热生成 ZnO 前后, CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料基本框架不变。而随着 ZnO 的生成, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的可见光吸收性能相比于基底 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料均有大幅提高, 其中 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2 和 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 在 400~800 nm 的可见光吸收范围内, 对可见光的吸收能力相近。



**Figure 7.** UV-vis absorption spectra of CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 and CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites after different hydrothermal times

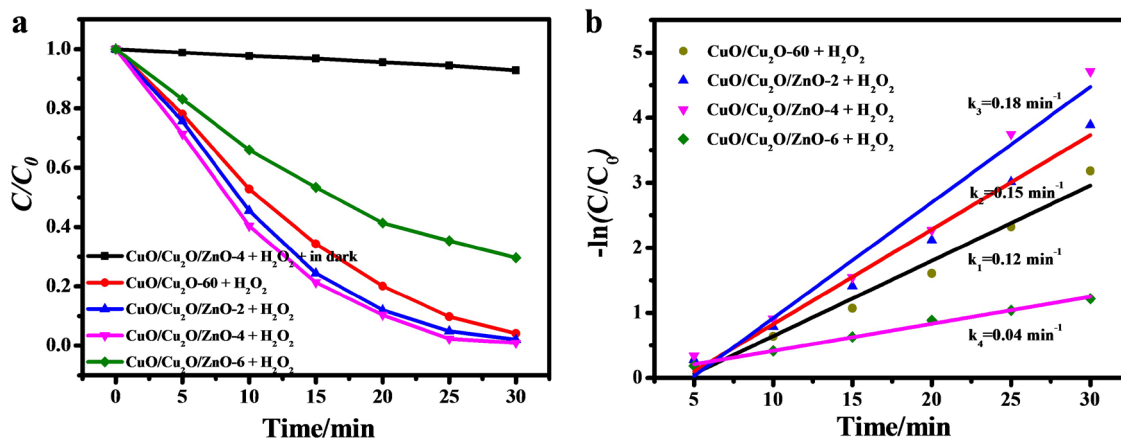
**图 7.** CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 和不同水热时间制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的紫外可见分光光谱图

### 3.2. CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的可见光芬顿催化降解性能

为了进一步研究不同水热时间制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光芬顿催化降解 RhB 溶液的性能, 我们测试了中性环境下样品添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的条件下, 可见光下对 100 ml 20 mg/L RhB 的催化降解性能。图 8a 为 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料和不同水热时间制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料在可见光下, 芬顿催化降解的降解曲线。无光照情况下, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的条件下, 芬顿降解 RhB 溶液 30 min, 未发现 RhB 溶液浓度曲线明显下降, 表明光照条件不可或缺。由图 8a 中可以得出, ZnO 纳米棒修饰 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列, 可以增强其可见光催化性能, CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料 30 min 降解约 96% 的 RhB, 水热反应 2 h 制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2 复合材料 25 min 即可降解约 95% 的 RhB, 4 h 制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 复合材料 25 min 降解约 98% 的 RhB, 反应 30 min 后, 有机污染物 RhB 几乎完全降解。CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2 和 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 材料的降解性能相近有可能是因其可见光吸收性能相近导致的。然而水热 6 h 生成的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-6 材料可见光芬顿催化降解性能明显下降, 30 min 仅降解了 70% 的 RhB, 这可能是因为, 虽然从紫外-可见光谱图可以看出, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-6 的可见光吸收性能是最强的, 但是其 SEM 形貌表明, 大量的 ZnO 纳米棒堆满 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片, 并伴随部分 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片的断裂, 阻碍了 CuO/Cu<sub>2</sub>O 芬顿反应的进行, 影响了其可见光芬顿催化性能。

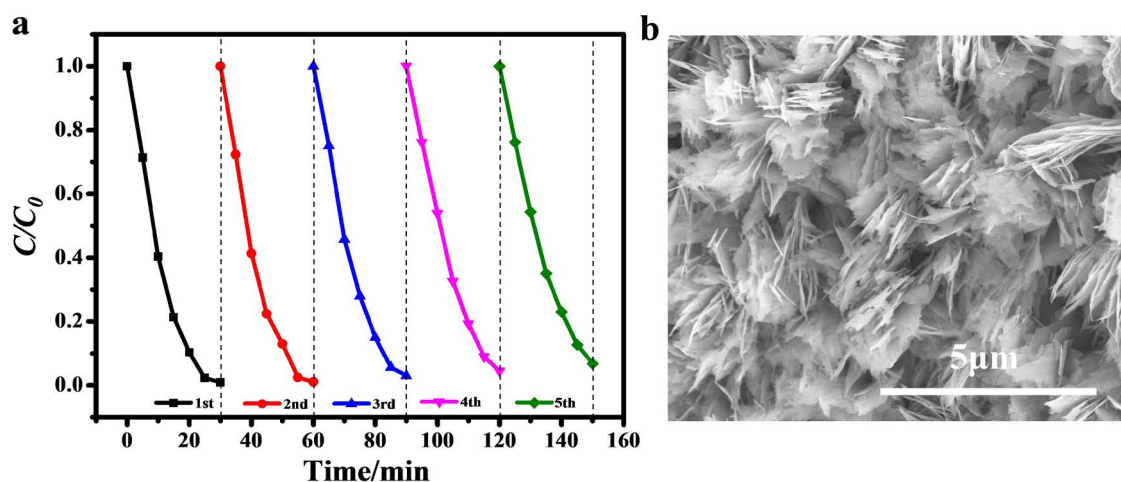
为了对比分析不同样品的降解速率, 我们对样品进行了光催化动力学分析。图 8b 为 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列材料和不同水热时间制备的 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光下的芬顿催化降解 RhB 溶液的可见光催化动力学曲线, 结果表明对于不同的样品,  $\ln(C/C_0)$  和  $t$  均呈线性关系, 计算得到 CuO/Cu<sub>2</sub>O、CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-2、CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4、CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-6 的一级反应动力学常数  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$  分别为  $0.12 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.18 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ min}^{-1}$ 。CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 复合材料的动力学常数最大, 是 CuO/Cu<sub>2</sub>O 材料的 1.5 倍, 与图 8a 相印证。适当 ZnO 纳米棒修饰 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片催化性能提升的原因可能是: 1) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料相较于 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米阵列材料可见光吸收性能有所提高, 增强了可见光和芬顿体系的协同作用, 提升了芬顿催化性能; 2) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料是 CuO/Cu<sub>2</sub>O 和 ZnO 形成的异质结材料, 能够有效的抑制光生电子和空穴的复合效率, 提升电子迁移率, 提高可见光芬顿催化性能。





**Figure 8.** (a) Photocatalytic degradation rates of RhB under visible light irradiation for CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites; (b) Kinetic constants of the photocatalytic degradation of RhB for CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites

**图 8.** (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光下降解 RhB 溶液效率; (b) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料降解 RhB 溶液动力学分析



**Figure 9.** (a) Recyclability testing curve of the CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites for RhB degradation when reused for 5 times; (b) The surface morphology of the CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites after recyclability test for 5 times

**图 9.** (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料重复循环 5 次可见光芬顿降解 RhB 溶液性能; (b) CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料重复循环实验 5 次后的 SEM 形貌

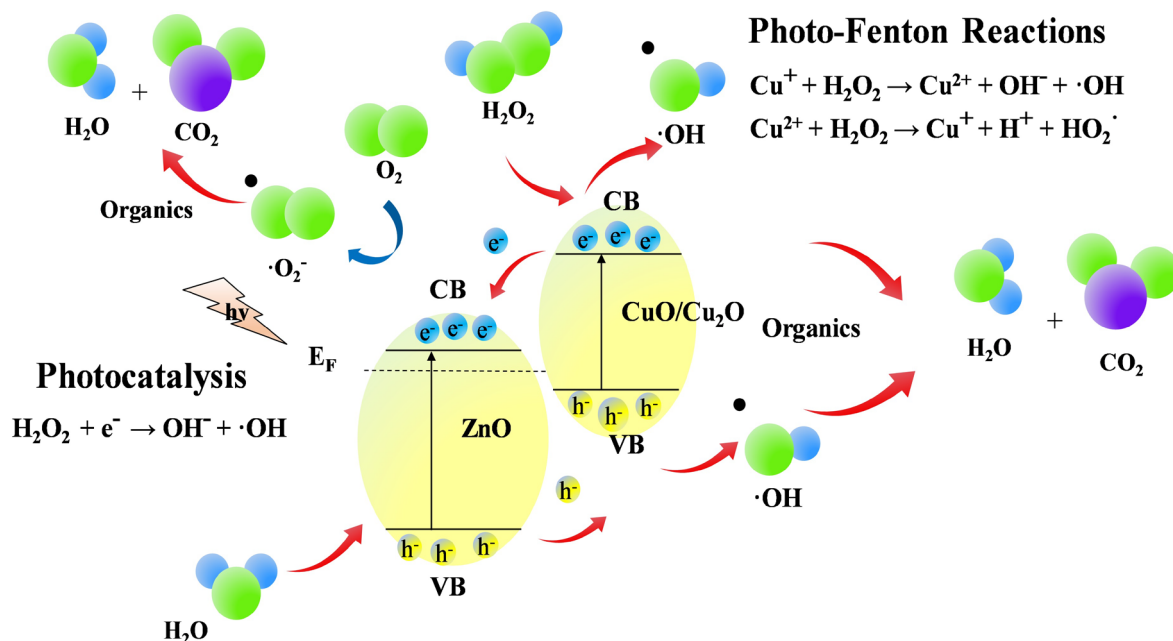
为了进一步评价 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的可循环性能和稳定性,我们对 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 复合材料进行了 5 次重复循环降解 100 ml 20 mg/L RhB 的实验。如图 9a 所示, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 经过 5 次循环实验后,可见光下, 30 min 降解了 93% 的 RhB, 降解性能略有所下降, 催化降解性能下降的原因可能是随着循环次数的增加, ZnO 纳米棒从 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片表面脱落。图 9b 表明 CuO/Cu<sub>2</sub>O 纳米片整体形貌和结构保持不变, 表面 ZnO 纳米棒脱落。这些结果表明 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料催化剂具有良好的循环性能和稳定性。

综上所述,与 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料光照 30 min 降解 96% 的 RhB 溶液相比, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料单次降解 RhB 性能更好, 25 min 即可降解约 95% 的 RhB, 表明 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料催化剂具有更好的可见光芬顿催化降解性能。

### 3.3. CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料的可见光芬顿催化降解机理分析

基于以上分析, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光芬顿催化降解有机污染物的机理示意图如图 10 所示,

由于 ZnO 的费米能级高于 CuO/Cu<sub>2</sub>O, 因此 CuO/Cu<sub>2</sub>O 和 ZnO 形成的异质结时, 电子会从 ZnO 一侧迁移至 CuO/Cu<sub>2</sub>O 一侧, 当费米能级平衡时, 形成了一个从 ZnO 指向 CuO/Cu<sub>2</sub>O 的内建电场。当光照能量足够强时, ZnO 和 CuO/Cu<sub>2</sub>O 会产生光生电子和空穴, 而在该内建电场的作用下, 光生电子会从 CuO/Cu<sub>2</sub>O 的导带自发的迁移至 ZnO 的导带, 而光生空穴则从 ZnO 的价带迁移至 CuO/Cu<sub>2</sub>O 的价带, 从而使光生电子和空穴得到了有效地分离, 增加了有效光生电荷的数量, 从而提高了光生电子分别与 H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成超氧自由基和羟基自由基的数量, 进而导致了 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光芬顿催化降解性能的提高[18]。



**Figure 10.** Schematic illustration of the possible mechanism for the RhB visible light Fenton catalytic degradation by the CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO composites

**图 10.** CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光芬顿催化降解 RhB 机理

#### 4. 结论

采用水热法, 以 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料为基底, 成功制备了 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料, 通过调整反应时间, 调节 ZnO 纳米棒的负载量。XRD 分析和 XPS 图谱表明成功在 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料基底上生成了氧化锌物相, SEM 图像分析表明生长的 ZnO 纳米棒密集的分布在 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米片上, 并且紫外可见光谱图显示 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 复合材料可见光响应性能优于 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料。

可见光芬顿催化降解测试表明, CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO-4 复合材料具有最好的催化降解性能, 在可见光下降解 RhB 溶液, 25 min 降解了 98% 的 RhB, 动力学常数为 0.18 min<sup>-1</sup>, 是 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 材料的 1.5 倍, 重复循环 5 次催化降解试验后, 30 min 对 RhB 溶液的降解率为 93%。表明 CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO 纳米材料可见光芬顿催化剂具有良好的催化性能和循环稳定性。半导体氧化物 ZnO 与基底 CuO/Cu<sub>2</sub>O-60 纳米阵列材料的复合, 形成了异质结, 提高了可见光吸收性能, 增加了光生电子与空穴的分离与传输, 有效提高了可见光芬顿催化性能。

#### 基金项目

本项目得到国家自然科学基金(52072107)和中央高校基本科研业务费专项资金(JZ2019HGBZ0142)的支持。

## 参考文献

- [1] Wang, L., Zhou, Q., Zhang, G., Liang, Y., Wang, B., Zhang, W., *et al.* (2012) A Facile Room Temperature Solution-Phase Route to Synthesize CuO Nanowires with Enhanced Photocatalytic Performance. *Materials Letters*, **74**, 217-219. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.123>
- [2] 张飞龙, 闫全青, 罗鹏飞, 束敏, 欧玉静. Cu<sub>2</sub>O/CuO 的制备及光催化性能研究[J]. 化工科技, 2019, 27(2): 20-27.
- [3] Sun, S., Zhang, X., Zhang, J., Wang, L., Song, X. and Yang, Z. (2013) Surfactant-Free CuO Mesocrystals with Controllable Dimensions: Green Ordered-Aggregation-Driven Synthesis, Formation Mechanism and Their Photochemical Performances. *CrystEngComm*, **15**, 867-877. <https://doi.org/10.1039/C2CE26216A>
- [4] Deng, X., Wang, C., Shao, M., Xu, X. and Huang, J. (2017) Low-Temperature Solution Synthesis of CuO/Cu<sub>2</sub>O Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Activity with Added H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Synergistic Effect and Mechanism Insight. *RSC Advances*, **7**, 4329-4338. <https://doi.org/10.1039/C6RA27634B>
- [5] Wang, S.L., Li, P.G., Zhu, H.W. and Tang, W.H. (2012) Controllable Synthesis and Photocatalytic Property of Uniform CuO/Cu<sub>2</sub>O Composite Hollow Microspheres. *Powder Technology*, **230**, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.051>
- [6] Li, H., Su, Z., Hu, S. and Yan, Y. (2017) Free-Standing and Flexible Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO Heterojunction Net: A Novel Material as Cost-Effective and Easily Recycled Visible-Light Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **207**, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.013>
- [7] Uthirakumar, P., Devendiran, M., Kim, T.H., Kalaiarasan, S. and Lee, I.H. (2020) Fabrication of Flexible Sheets of Cu/CuO/Cu<sub>2</sub>O Heterojunction Nanodisks: A Dominant Performance of Multiple Photocatalytic Sheets under Natural Sunlight-Science Direct. *Materials Science and Engineering: B*, **260**, Article ID: 114652. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114652>
- [8] Zhou, X., Jin, B., Chen, R., Peng, F. and Fang, Y. (2013) Synthesis of Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanospheres as Highly Efficient and Recyclable Photocatalyst. *Materials Research Bulletin*, **48**, 1447-1452. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.038>
- [9] Wen, C., Zhang, H., Bo, Q., Huang, T., Lu, Z., Lv, J. and Wang, Y. (2015) Facile Synthesis Organic-Inorganic Heterojunctions of HSB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst for Organic Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **270**, 405-410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.082>
- [10] Yang, L., Jiang, H., Wang, W., Chu, D., Yang, J., Zhang, M., *et al.* (2016) Enhanced Photoelectronic Properties of Single Crystal TiO<sub>2</sub> Nanosheet Array Films by Selective Deposition of CdS Nanoparticles on Their 101 Facets. *CrystEngComm*, **18**, 496-503. <https://doi.org/10.1039/C5CE01905B>
- [11] Krbal, M., Prikryl, J., Zazpe, R., Sopha, H.I. and Macak, J.M. (2017) CdS-Coated TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers: Downscaling Tube Diameter towards Efficient Heterostructured Photoelectrochemical Conversion. *Nanoscale*, **9**, 7755-7759. <https://doi.org/10.1039/C7NR02841E>
- [12] Men, X., Chen, H., Chang, K., Fang, X. and Wu, C. (2016) Three-Dimensional Free-Standing ZnO/Graphene Composite Foam for Photocurrent Generation and Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **187**, 367-374. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.052>
- [13] Ba-Abbad, M.M., Kadhum, A.A.H., Mohamad, A.B., Takriff, M.S. and Sopian, K. (2013) Optimization of Process Parameters Using D-Optimal Design for Synthesis of ZnO Nanoparticles via Sol-Gel Technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.010>
- [14] Anand, V. and Srivastava, V.C. (2015) Zinc Oxide Nanoparticles Synthesis by Electrochemical Method: Optimization of Parameters for Maximization of Productivity and Characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, **636**, 288-292. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.189>
- [15] 舒霞. 铜氧化物纳米阵列薄膜的构筑、改性与(光)电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 安徽: 合肥工业大学, 2017.
- [16] Ye, Z., Wang, T., Wu, S., Ji, X. and Zhang, Q. (2017) Na-Doped ZnO Nanorods Fabricated by Chemical Vapor Deposition and Their Optoelectrical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **690**, 189-194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.100>
- [17] Li, D., Qin, L., Zhao, P., Zhang, Y., Liu, D., Liu, F., *et al.* (2018) Preparation and Gas-Sensing Performances of ZnO/CuO Rough Nanotubular Arrays for Low-Working Temperature H<sub>2</sub>S Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **254**, 834-841. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.110>
- [18] 李铎. ZnO/CuO 复合纳米材料制备及光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2016.